

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 60100504 A

(43) Date of publication of application: 04 . 06 . 86

(51) Int. Cl.

A01N 59/20

A01N 25/08

/(A01N 59/20 , A01N 59/08 )

(21) Application number: 58206718

(22) Date of filing: 07 . 11 . 83

(71) Applicant: HAGIWARA ZENJI

(72) Inventor: HAGIWARA ZENJI

(54) ANTIBACTERIAL COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a calcined antibacterial composition composed of the system of an antibacterial metal, a carbonate and a zeolite and optionally containing a binder, and having excellent mechanical strength, water resistance, heat resistance and the retainability of the antibacterial activity.

CONSTITUTION: A three-component mixture consisting of (A) a carbonate (preferably an alkaline earth metal carbonate), (B) a zeolite (preferably a thermally stable

zeolite, A-type zeolite, X-type zeolite, etc. having granular or powdery form) and (C) an antibacterial metal (Zn, Cu or Ag, or their mixture), is added with a binder to reinforce the binding force between the particles. The obtained mixture is formed to a desired form by wet-forming, dried, and calcined at a temperature above the thermal decomposition initiation temperature of the carbonate and below the thermal decomposition initiation temperature of the zeolite, to obtain the objective antibacterial composition. The content of the metal in the calcined product is preferably 0.001W20% for Ag, \*0.04% for Zn and \* about 0.03% for Cu.

COPYRIGHT: (C)1986,JPOS&Japio

⑭ 日本国特許庁(JP)

⑮ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報(A) 昭60-100504

⑯ Int.Cl.<sup>4</sup>  
A 01 N 59/20  
25/08  
// (A 01 N 59/20  
59:08)

識別記号

庁内整理番号

7144-4H  
7215-4H

⑰ 公開 昭和60年(1985)6月4日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全13頁)

⑱ 発明の名称 抗菌性組成物およびその製造方法

⑲ 特 願 昭58-203718

⑳ 出 願 昭58(1983)11月7日

㉑ 発 明 者 萩 原 善 次 草津市橋岡町3番地の2  
㉒ 出 願 人 萩 原 善 次 草津市橋岡町3番地の2  
㉓ 代 理 人 弁理士 湯 浅 恭 三 外4名

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

1. [ 発 明 の 名 称 ]

抗菌性組成物およびその製造方法

2. [ 特 許 請 求 の 範 囲 ]

1 炭酸塩、ゼオライトおよび抗菌性金属から成る抗菌性組成物。

2 炭酸塩、ゼオライト、抗菌性金属および結晶剤から成る抗菌性組成物。

3 炭酸塩、ゼオライト、抗菌性金属および結晶剤から成る複合体に水または尿素水溶液の存在下に湿式混和を実施し、得られた湿和物を希望の形状に成形し、引続き乾燥し、最終的に炭酸塩の熱分解開始以外の温度域であつて且つゼオライトの熱分解開始以下の温度域で焼成することから成る焼成体状抗菌性組成物を製造する方法。

4 抗菌性金属が銀、亜鉛、銅およびそれらの混合物から成る群から選択される特許請求の範囲第1乃至第2項記載の組成物。

5 抗菌性金属が銀、亜鉛、銅およびそれらの混合物から成る群から選択される特許請求の範囲

第3項記載の方法。

6 抗菌性金属が銀である特許請求の範囲第3項記載の方法。

7 銀含量が焼成体中0.001〜2.0%である特許請求の範囲第6項記載の方法。

8 抗菌性金属が亜鉛である特許請求の範囲第3項記載の方法。

9 亜鉛含量が焼成体中少くとも0.04%である特許請求の範囲第8項記載の方法。

10 抗菌性金属が銅である特許請求の範囲第3項記載の方法。

11 銅含量が焼成体中少くとも0.03%である特許請求の範囲第10項記載の方法。

3. [ 発 明 の 詳 細 な 説 明 ]

発明の背景

1 発明の属する技術分野

本発明は抗菌性組成物およびその製造方法に関するさらに詳しくは、本発明は実質的に炭酸塩のゼオライトおよび抗菌性金属から成り機械的強度や耐水性、耐熱性に優れ且つ抗菌力の保持能

の点で優れた新規な抗菌性組成物およびその製造方法に関する。

#### ロ 従来技術の説明

金属イオン、亜鉛イオン、銅イオン、銀イオン等が抗菌力を有することは公知である。例えば、銀イオンは硝酸銀水溶液の形態で消毒や殺菌剤として一般に広く使用されているが、この溶液状での利用では取扱いも不便であり、おのずから用途も限定されてしまう懸点がある。一方銀等を活性炭、アルミナまたはシリカゲル系の吸着物質に保持させて、これを容器に入れ、または、適当な形状の塔に充填して液の殺菌に使用することも提案された。しかしながら後者の場合、前記の吸着物質に対する抗菌性金属の保持容量やその液相への漏出の点で欠点がある。例えば活性炭に硝酸銀水溶液を接触させて銀を活性炭相に保持させる時、水溶液相の硝酸銀の濃度を増大させれば活性炭相への銀の吸着量は増大するが、銀の吸着等温線よりみて明らかに吸着容量には自から限界がある。また活性炭相に保持される銀量が増大

するにつれて、かかる銀含有活性炭と溶液を接触させた際には固相の銀が早期に漏出したり、漏出する銀量が過大になる傾向が増大し、最終的には殺菌液中への銀の溶出量が許容値を越えてしまう現象が見られる。かかる銀の溶出現象を極力防止するために、例えば殺菌を目的とする銀含有活性炭中の銀含量を数百ppm程度に抑えたものが市販されている。しかしながらかかる殺菌剤は長期使用の見地からみて、殺菌効果も必ずしも満足すべき状態とはいえない。銀の規制については米国合衆国の公衆衛生局ではppb以下、西独では100ppb以下またスイスでは200ppb以下である。かかる規制値より判断しても、銀を含有する殺菌剤を使用時には液中への銀の漏出を極力最少限に防止して殺菌効果を長期間にわたり最大にすることは急務である。

#### 発明の要約

本発明者は市販の殺菌剤を改良する目的で鋭意研究を重ねた結果、抗菌性金属、炭酸塩およびゼオライトを複合させた抗菌性組成物が機械的強度

が大であり、また耐水性も優れ、さらに抗菌力およびその効果の持続性の点でも公知の殺菌剤に比較してより多くの利点があることを見出し、本発明に到達した。

従つて、本発明の主目的は抗菌性金属—炭酸塩—ゼオライトから実質的に成る抗菌性組成物を提供することである。

本発明の別の目的は抗菌性金属—炭酸塩—ゼオライト—結合剤から実質的に成る抗菌性組成物を提供することである。

本発明の他の目的は抗菌性金属—炭酸塩—ゼオライト—結合剤から実質的に成る複合体を焼結して成る機械的強度、耐水性、耐熱性および抗菌力の保持能力で優れた焼成体状抗菌性組成物およびその製造方法を提供することである。

本発明の他の目的および利点は以下逐次明らかにされる。

#### 発明の詳細な説明

本発明は抗菌性金属—炭酸塩—ゼオライトから実質的に成る抗菌性組成物およびその製造方法に

関する。

本発明で使用する用語“抗菌性金属”は広義には殺菌剤として用いられている金属をいうが、厳格に限定するならば、亜鉛、銅、および銀から成る群から選択された一種又はそれらの混合金属と定義される。

本発明の抗菌性組成物は実質的に炭酸塩類、ゼオライトおよび抗菌性金属の成分より構成されるが、実際の使用に際しては、粒子間の結合力を強化するために結合剤が副成分として添加されて焼成体として成形される。本発明の組成物を焼成して希望する形状に成形された焼成体は殺菌目的のため液体と接触させて使用されるので、耐水性や焼成体の強度が優れていることが要求される。

本発明の抗菌性組成物の主要成分の一つとして使用される炭酸塩は水に不溶性あるいは難溶性であることが望ましい。特にアルカリ土類金属の炭酸塩（マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの炭酸塩）は水に難溶であり、またこれらの熱分解温度も高いので抗菌性組成物の最

最終的な焼成に際してかなりの高温でこれの焼成が可能であり、強度の優れた焼成体が得られる利点がある。

本発明の抗菌性組成物の一成分として使用する炭酸塩は上述の如きアルカリ土類金属の炭酸塩の1種または2種以上を使用しても差支えない。また上記炭酸塩の素材中に若干の塩基性塩等が混入していても勿論支障はない。アルカリ土類金属の炭酸塩で本発明に使用好適の例として炭酸カルシウムが挙げられる。これは水に難溶で水に対する溶解度は常温で15～20ppm程度であり、またこれの熱分解温度も高く725℃付近にあるので本発明の炭酸塩成分として使用して好結果が得られる。本発明では上述の如きアルカリ土類金属の炭酸塩の1種または2種以上が、粒子～粉末状で使用されるがこれを添加して湿式成形を実施し、乾燥、焼成することにより得られる本発明の抗菌性組成物の強度を極めて高く保持する効果がある。アルカリ金属の炭酸塩（リチウム、ナトリウム、カリウム等）は水に可溶であり、これを本発明の

一方天然ゼオライトとしてはクリノプシロライト（Clinoptilolite）、モルデナイト（Mordenite）、チャバサイト（Chabazite）、エリオナイト（Erionite）、フィリップサイト（Phillipsite）、アナリムン（Analcime）、フオージャサイト（Faujasite）等が本発明で使用するゼオライトとして好適である。これらの天然および合成ゼオライトは多孔質で細孔も発達しており、従つて比表面積も大であり、通常の場合粒子～粉末状で本発明の抗菌性組成物の成分の一つとして使用される。

次に本発明の抗菌性組成物の組成について述べる。

本発明の抗菌性組成物は上述の如く、主として炭酸塩、ゼオライト、抗菌性金属から成るが、実際の使用に際してはこれに焼成強度を大にするための有機系および、または無機系の結合剤が添加されて湿式成形により希望する形状に成形される。

本発明の抗菌性組成物中には前述の主成分以外に副成分として、シリカゲル、アミノ酸等の焼成後の残存物質が含まれていても勿論差支えない。

### 特開昭60-100504(3)

抗菌性組成物を構成する炭酸塩の成分として使用する時には本発明の組成物を用いて静の殺菌を実施する際に、炭酸塩の可成りの量が液中に析出したりするので好ましくない。

本発明の抗菌性組成物の一成分として使用されるゼオライトは周知の如く、三次元の骨格構造を有するアルミノシリケートであつて、一般式  $xM\frac{2}{n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$  で表わされるものである。但し、Mはイオン交換が可能である金属を表わし、通常の場合1～2価金属である。nは金属の原子価を表わし、さらにxおよびyは、それぞれ金属酸化物、シリカの係数を、zは結晶水を表わしている。本発明の抗菌性組成物の成分として使用されるゼオライトは合成品、または天然品の何れを使用しても差支えないが、熱的に安定なゼオライトがより好ましい。合成ゼオライトとしては例えばA型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、モルデナイト等が好適なものとして挙げられる。またハイシリカの合成ゼオライト、例えばZSM等も使用可能である。

本発明の抗菌性組成物の実際の使用形態は前述の如くアルカリ土類金属の炭酸塩の1種または2種以上、ゼオライトとして天然または合成ゼオライト、および抗菌性金属から成る組成物に結合剤を配合させ焼成した焼成体より主として構成されるものである。

ここで代表的な抗菌性金属として銀、亜鉛、および銅を例にとつて、焼成体中のこれらの含有量および炭酸塩とゼオライトの重量比について述べる。

抗菌性金属が銀の場合該焼成体中の銀含有量は0.001～2.0重量%の範囲内が好ましく、且つ炭酸塩（C）とゼオライト（Z）の重量比（Z/C）は0.3～4.0の範囲内にあることが好ましい。細菌類、例えば連鎖状球菌（*Staphylococcus aureus*）、大腸菌（*Escherichia coli*）、緑膿菌（*Pseudomonas aeruginosa*）等に対して、また真菌類、例えばカビ（*Aspergillus flavus*）等に対して、本発明の抗菌性組成物が充分な殺菌効果を発揮するためには本発明の組成物中の銀含有量は既述の

の如く、0.001～2.0%の範囲にあることが望ましく、もつとも好ましいその範囲は0.005～1.5%である。

#### 抗菌性金属が亜鉛の場合

該焼成体中の亜鉛含量は少くとも0.04%以上であつて、且つ炭酸塩(C)とゼオライト(Z)の重量比C/Zは0.03～3の範囲内にあることが好ましい。一方抗菌性金属として銅のみを使用した場合は、焼成体中の銅含量は少くとも0.03%以上であつて且つ上記のC/Zは0.03～3の範囲内にあることが好ましい。次に上述の如く数値限定を行なつた理由を説明する。

本発明は炭酸カルシウム、天然ゼオライトまたは合成ゼオライトおよび結合剤の配合比を種々かえるとともに、銀、亜鉛または銅含量も変化させて各種の抗菌性組成物の焼成体を試作して、これらの抗菌性の評価と真菌に対する死滅率の測定を実施した。抗菌性の評価に際しては *Staphylococcus aureus*, *Escherichia Coli*, *Pseudomonas aeruginosa* 等の細菌を使用してディスク法によ

#### 特開60-100504(4)

り評価を行なつた。一方真菌に対する死滅率の測定は *Aspergillus flavus* を用いた。本発明の亜鉛-A型ゼオライト-炭酸カルシウム-結合剤を複合させた焼成体で亜鉛1.62%含有時は *Aspergillus flavus* に対する死滅率は100%であつた。また亜鉛-Y型ゼオライト-炭酸カルシウム-結合剤を複合させた焼成体で亜鉛9.3%含有時は *Aspergillus flavus* に対する死滅率は98%であり、一方 *Staphylococcus aureus* や *Escherichia Coli* の細菌に対しても良好な抗菌力を示すことが判明した。前者の焼成体中に亜鉛が1.8%および0.11%含有時は *Aspergillus flavus* に対する死滅率はそれぞれ82%、57%であり、また亜鉛量が0.04%の際は上記真菌に対する死滅率は26%に低下した。亜鉛が0.04%以下では、抗菌力はさらに減少し、亜鉛が0.02～0.03%付近では死滅率はいずれの試験でも10%以下であつた。

以上の理由にもとづいて本発明の焼成体中に占める亜鉛量を0.04%(無水基準)以下と限定し

た。銅含有の本焼成体についても前述の亜鉛含有の焼成体と同様の試験を実施して、好ましい抗菌効果を示す下限値として銅含有量0.03%(無水基準)を設定した。この理由は下記にもとづく。銅含量が5%以上の本発明の焼成体では *Aspergillus flavus* に対する死滅率は、天然および合成の2種のゼオライト素材を用いた何れの焼成体の試験に於いても、95～100%であつた。一方銅含有量が2～2.5%の焼成体では、上記の菌に対する死滅率は、天然および合成ゼオライトの2種を用いた何れの焼成体の試験に於いても、70～88%であり、さらに銅含有量が1%付近では死滅率は60～67%であつた。一方銅含有量が1%の本発明の焼成体では、天然または合成ゼオライトを使用して試作した何れの焼成体の試験に於いても、*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* の細菌については依然抗菌効果が確認された。銅含有量が0.03%以下の焼成体では上述の菌に対する効果は銅含量の減少とともに著しく減少するので、抗菌性金属として銅のみを含有する本発明

の焼成体に於いては銅の含有量の下限值として0.03%(無水基準)を設定した。銀含有の本焼成体についても同様の試験を実施して銀含量が上記の下限值0.001%以下の組成では、抗菌の効果が銀含量の減少と共に著しく低下し、一方上限値以上の銀を使用しても殺菌性の効果は銀の含量に無関係となりほぼ一定になることを発見したので上記の如く各金属の範囲を設定した。

次に本発明の組成物中に占める炭酸塩とゼオライトの量的関係について述べる。C/Z=0.03～4の範囲が好ましい。C/Zが0.03以下では本発明の抗菌性組成物成型体の機械的強度が炭酸カルシウムの減少とともに著しく低下してくる欠点がある。一般に本発明の組成物の強度は結合剤の使用量と炭酸カルシウムの含量に比例して増大する。一方C/Zが4以上の領域では炭酸カルシウム添加量の増大とともに湿式成型を満ちに行うことが次第に不可能になる欠点がある。

C/Z≧4の領域では、後述の実施例からもわかるように機械的強度や耐水性の点で非常に優れ

また抗菌効果やその保持能の点で満足すべき本発明の銀、亜鉛、銅の単一又は混合金属を含有する抗菌性組成物の製造が可能である。

次に本発明の抗菌性組成物の成形方法の特徴について述べる。本発明の抗菌性組成物は湿式成形法により成形される。すなわち炭酸塩-抗菌性金属-ゼオライトの混合体に対して無機系の結合剤のみ、または有機系-無機系の結合剤を併用して水または尿素水溶液の存在下に湿式混和を実施し得られた混和物を成形機により適当な形状に成形し、引続き乾燥し最終的に使用する炭酸塩成分の熱分解開始以下の温度であつて、且つ使用するゼオライト成分の熱分解開始以下の温度域で焼成することによつて実際の使用に供される。

本発明の抗菌性組成物の成分として使用する炭酸塩類ならびにゼオライトについては既に詳述してあるのでここでは省略する。

本発明で使用する抗菌性金属は硝酸塩や硫酸塩のような水に可溶性の塩類の形で添加するかまたはゼオライトに予め抗菌性金属の単一金属あるいは両

者の混合金属を保持させて安定化させた状態で添加される。特に後者の方法によれば、抗菌性金属がゼオライト骨格中に安定に保持されて抗菌効果が長期に亘つて持続される活性な抗菌性組成物を調製することが可能である。後者の場合には水溶性の亜鉛塩、銅塩、銀塩または上記の混合塩、例えば硝酸銀、硝酸銅、硝酸亜鉛、または上記の混合塩の水溶液と粉末-粒子状の天然または合成ゼオライトを常温ないし高温(例60~90℃)でpH 7以下の酸性域でイオン交換すれば、ゼオライト骨格中のイオン交換基の一部または大部分が銀、亜鉛、銅、または上記の混合金属型に転換される。A、X、またはY型の合成ゼオライトにイオン交換を行なつて銀、亜鉛または銅をゼオライトの有する交換容量の飽和値付近まで導入することも可能である。イオン交換に際してゼオライトに接触させる塩類溶液の濃度反応温度や時間を調節することによりゼオライト相に保持させる銀銅や亜鉛量を任意にかえることが出来る。かかるイオン交換を実施することにより抗菌性金属の保

持は極めて均一に多孔性のゼオライト全般にあつて行なわれるので抗菌性金属の保持方法として上述のイオン交換法は好ましいものである。また内部比表面積の大きなゼオライト固相中の抗菌性の金属はゼオライトの母体に非常に安定に結合して固定化され活性状態にある。かかる状態の抗菌性組成物が水と接触した際には抗菌性効果も大であるばかりでなく、水溶液相への抗菌性金属イオンの溶出が公知の殺菌剤に比較して必要に最少限に抑制されて、銀、銅や亜鉛の濃度は何れも規制値以下になる長所がある。

前述した如く炭酸塩-抗菌性金属-ゼオライトから成る本発明の抗菌性組成物は無機系の結合剤や有機系-無機系の結合剤と共に湿式成形されてビーズ状、タブレット状、ペレット状、筒状、板状、ハニカム状その他の適当な形状に成形される。湿式混和に際して含水率は18~45%が適量であり、かかる範囲の含水率を保つて3~5時間の混和を実施することにより成形容易な混和物が得られる。ところで混和に対して必要とする水分は

単に水を上記の組成物に加えるか、または尿素水溶液を加えることによつて供給される。尿素水溶液を加えることにより抗菌性組成物の焼成に際して尿素が $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$ 、および $\text{H}_2\text{O}$ の気体に分解し、その際に抗菌性組成物は上記の気体による発泡現象のためにより多孔質になる利点がある。

次に本発明の抗菌性組成物の成形に際して使用される結合剤について述べる。無機系の結合剤としてはベントナイト、ケイソウ土、カオリン、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナ等が好ましいものとして例示される。一方有機系の結合剤としてはセルロース類(メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の結晶性セルロース化合物)、糊粉、アルギン酸塩等が好ましい例として挙げられる。これらの無機系および有機系の結合剤は単独または併用して差支えないが、本発明の抗菌性組成物の成形に際しては、特に無機系の結合剤の単独または併用ならびに有機系-無機系の結合剤の組合せで併用するのが好ましい。さて上述の結合剤

の使用量は抗菌性組成物の構成成分である炭酸塩やゼオライトの物性、ならびにこれら使用量の比率により支配されるが、通常の場合は、前記素材の含量に対して7〜8%が適當の範囲である。有機系と無機系の結合剤を併用する際は、両者の含量が前記の7〜8%の範囲であつて前者は2〜3%が適當である。既に混和工段を経て所定の形状に成形された炭酸塩-ゼオライト-抗菌性金属-結合剤よりなる焼成体は100℃付近で乾燥された後、一定の形状分布を示すようにその調整が行なわれる。かかる調整工程を終了した乾燥成形体は成分として使用している炭酸塩ならびにゼオライトの熱分解開始以下の温度領域で焼成されて実際の使用に供され得る焼成体が最終的に得られる。この場合の焼成温度域は使用する成分の種類にも関係するが、通常の場合、350°〜600℃が適當であり、400°〜600℃はもつとも好ましい温度域である。上述の方法により調整される本発明の抗菌性組成物は構造的にも極めて安定であり、X-線回折では抗菌性金属の酸化物の存在

は殆んど見られず複合体中の抗菌性金属の大部分はゼオライトに結合して安定に保持されている。かかる抗菌性組成物は結晶化状態にあるので抗菌力も高い特徴がある。さらに上述の方法で得られる本発明の抗菌性組成物は、後述の実施例よりも明らかに、極めて機械的強度や密度が大であり、一方抗菌性の保持能力の点でも優れた利点がある。さらに、かかる焼成体が液体と接触した場合抗菌性組成物中の抗菌性金属は容易にイオン化されるので好ましい状態で殺菌が行なえることが確認された。また抗菌試験に際して液相への抗菌性金属の溶出は極めて微量であることが確認された。

次に本発明の実施の態様を実施例により説明するが、本発明はその要旨を越えぬ限り本実施例に限定されるものではない。

#### 実施例-1

本実施例は本発明の抗菌性組成物の構成成分である銀ゼオライトの調製に関するものである。

比表面積549 m<sup>2</sup>/g、平均粒子径3 μmのA-型ゼオライト微粉末(市販のNaZ-型)、約2

kgを採取し、これに0.1 M硝酸銀水溶液約4 ℓと水を加えて全容積を7 ℓに保持した。かかる状態のスラリー混合液を窒素にて流注下に7時間保った。上記のイオン交換反応によりゼオライトの行するイオン交換基のナトリウムの1部を銀に転換させてNaAgZ型の形成を行なつた。次に戸過して得られたNaAgZ固形物の水洗を過剰の銀イオンがなくなるまで実施した後、NaAgZは100°〜110℃にて乾燥された。本転換試験によりNaAgZ乾燥粉末約200.8 gが得られた。この場合、乾燥NaAgZ、粉末中の銀含量は2.07%であつた。

#### 実施例-2

本実施例は本発明の抗菌性組成物の調製法に関するものである。実施例-1により得られた銀-ゼオライト(NaAgZ-乾燥粉末)350 gに対して150〜200メッシュの炭酸カルシウムの微粉末を30 g加えた。上記の混合物に対して無機系の結合剤として100〜200メッシュのメントナ1トの微粉末を30%(210 g)を加

えてミキサーによる混合を約4時間行なつた。次に前記混合物に対して水26 ccを加えて湿式混相を約3時間にわたつて実施した。かかる工程により得られた混相物の成形を双軸成形機を用いて実施して1/16"ペレットを得た。引続きペレットの乾燥を100°〜110℃で行なつた後、その長さの調整をフラツシャーを用いて行なつた。さらに乾燥ペレットを530°〜550℃に3時間30分焼成して本発明の抗菌性組成物の1/16"焼成体(Ag含量=0.89%(無水基準))を得た。

本実施例で得られた抗菌性組成物の硬度を第1表に示した。また本品の見掛け密度の平均値は1.639に達している。

第1表 実施例-2により得られた抗菌性組成物の硬度(焼成済1/16"(0.15cm以下同じ))ペレット)

番 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	C
実施例-2の 1/16"ペレット	8.6	13.1	13.5	13.3	11.8	10.5	14.7	13.5	11.9	12.3	12.3

表記の値は本例により得られた抗菌性組成物の抜き取り検査を行なった結果を示したものであり、 $1/16^{\circ}$ プレット（焼成済）の平均硬度で $\approx 12.3$  kg/プレットに達している。見掛け密度や硬度の平均値より見ても明らかに本発明の抗菌性組成物の硬度が極めて高く従って耐久性も大であるので殺菌目的に適合していることを表わしている（実施例—5 参照）。

#### 実施例—3

本実施例は天然のゼオライト素材を使用して本発明の抗菌性組成物を調製した例について説明している。

比表面積  $548 \text{ m}^2/\text{g}$  を有する天然のモルデナイトゼオライト粉末（ $100 \sim 200$  メッシュ） $2.5 \text{ kg}$  を硝酸銀溶液を用いて、実施例—1 に述べたと同一方法で室温下でイオン交換を実施して、モルデナイトの有する交換基の一部の金属を銀に転換して銀置換型の天然のモルデナイトを得た。次に上記の銀置換モルデナイトの乾燥粉末  $2.3 \text{ kg}$  を採取し、これに対して  $150 \sim 200$  メッシュの

#### 特開昭 60-100504(7)

粉末状の炭酸カルシウムを  $28.3 \text{ g}$ （ $650 \text{ g}$ ）加えた。さらに上記混合物に対して無機系の結合剤として  $100 \sim 200$  メッシュのベントナイトの微粉末を  $15.2 \text{ g}$ （ $448 \text{ g}$ ）と有機系の結合剤としてメチルセルロース（Methyl cellulose）〔東京化成工業株式会社の市販品： $7000 \sim 10,000 \text{ cps}$ （ $20^{\circ}\text{C}$  に於ける  $2\%$  水溶液の粘度）〕を  $2 \text{ g}$ （ $59 \text{ g}$ ）添加してミキサーによる混合を2時間行なった。

次に上記混合粉末に対して  $3\%$  尿素水溶液を加えて湿式混和を3時間10分実施した。この場合混和終了時の含水率は  $27\%$  であった。上記工程で得られた混和物の成形を双軸成型機を用いて実施して  $1/16^{\circ}$  プレットを得た。引続きプレットの乾燥を  $100^{\circ} \sim 110^{\circ}\text{C}$  で行なった後その長さの調整をフラッシュャーにより実施した。最終的に  $1/16^{\circ}$  乾燥プレットを  $550^{\circ} \sim 560^{\circ}\text{C}$  に3時間焼成して本発明の抗菌性組成物である  $1/16^{\circ}$  焼成体〔Ag 含量 =  $1.52\%$ （無水基準）〕を得た。

第2表 実施例—3により得られた抗菌性組成物（焼成済  $1/16^{\circ}$  プレット）の硬度

試 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	C
実施例—3の $1/16^{\circ}$ プレット	15.6	15.7	10.2	12.4	14.9	14.8	13.7	13.7	13.3	13.9	13.4

本例で得られた抗菌性組成物の硬度を第2表に記載したが、表記の値は抜き取り検査を行なった結果を示したものである。 $1/16^{\circ}$  プレット焼成体の平均硬度では  $13.4 \text{ kg/プレット}$  に達している。これより見ても本発明の抗菌性組成物の硬度が非常に優れていることは明白である。

#### 実施例—4

本例は実施例—2で得られた本発明の抗菌性組成物の抗菌力の評価ならびに実施例—2および3で得られた抗菌性組成物に対する真菌の死滅率に関するものである。

抗菌力の評価に際しては被検物質を  $100 \text{ mg/ml}$  の濃度に懸濁し、ディスクにしみこませた。培

地は細菌類については Mueller Hinton 培地、真菌については サブロー寒天培地を使用した。被検値は生理的食塩水  $10^6/\text{ml}$  浮遊させた培地に  $0.1 \text{ ml}$  コンラージ種で分散させた。被検ディスクをその上にはりつけた。

判定に際しては、 $37^{\circ}\text{C}$  で18時間保持して阻止帯形成の有無を観察した。一方真菌については  $30^{\circ}\text{C}$  で7日間保持した後判定を行なった。

真菌の死滅率の測定は下記の方法によった。  
Aspergillus flavus の孢子懸濁液（ $10^6/\text{ml}$ ）の  $1 \text{ ml}$  を被検物質の懸濁液（ $500 \text{ mg/ml}$ ）、 $9 \text{ ml}$  の中へ注入混釈して24時間  $30^{\circ}\text{C}$  で作用させた。これの  $0.1 \text{ ml}$  をサブロー寒天培地に分散させて  $30^{\circ}\text{C}$  で48時間保持した後、生存個数を測定し死滅率を算出した。



第3表 実施例-2および3により得られた抗菌性組成物の抗菌性評価

被検菌の種類	実施例-2の 抗菌性組成物 (粉末)	比較例：実施例-1 のゼオライト 素材-A型ゼオライト (Na-型粉末乾燥品)
<i>Staphylococcus aureus</i>	+	-
<i>Escherichia Coli</i>	+	-
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	+	-
<i>Candida albicans</i>	+	-

第3表は実施例-2により得られた本発明の抗菌性組成物〔1/16<sup>g</sup>ペレット(焼成済) : Ag = 0.89% (無水基準)〕を微粉末として、

また表記の成型体の死滅率の測定は *Aspergillus flavus* の孢子懸濁液 (10<sup>6</sup> 個/ml) に抗菌性の成型体を浸漬して、前記の死滅率測定法に従って実施された。

第4表 本発明の抗菌性組成物を用いて真菌の死滅率の測定

被検物質	死滅率(%)
実施例-2 (1/16 <sup>g</sup> ペレット焼成体)	100
実施例-2 <sup>a)</sup> (微粉末)	100
実施例-3 (1/16 <sup>g</sup> ペレット焼成体)	100
比較例-1 <sup>b)</sup>	0
比較例-2 <sup>c)</sup>	0

- a) 実施例-2により得られた本発明の抗菌性組成物1/16<sup>g</sup>ペレットの微粉末試料  
b) 実施例-1に使用したゼオライト素材：A型ゼオライト (Na-型 粉末乾燥試料)  
c) 実施例-3に使用した天然のモグザイトゼオライト：100・200メッシュ乾燥試料

特開昭60-100504(8)

これを用いて抗菌性の評価を行なった結果を示したものである。表記した如く4種の例の菌についても好結果が得られることが判明した。なお比較例として実施例-1のゼオライト素材 (A-型ゼオライトのNa-型乾燥粉末) の抗菌性の評価の結果を第3表に付記したが素材のゼオライトのみでは抗菌効果は全く見られない。

また第4表は実施例-2により得られた本発明の抗菌性組成物〔1/16<sup>g</sup>ペレット(焼成済) : Ag = 0.89% (無水基準)〕とそれの粉末ならびに実施例-3の抗菌性組成物〔1/16<sup>g</sup>ペレット(焼成済) : Ag = 1.52% (無水基準)〕についての死滅率を真菌として *Aspergillus flavus* を使用して測定したものである。表より明らかに本発明の抗菌性組成物は真菌に対して極めて高い抗菌効果を発揮することは疑いもない。一方同表の比較例に付記した如く合成または天然のゼオライト素材のみでは真菌に対する効果は全く認められない。但し第4表記載の微粉末の抗菌力の評価試験と死滅率の測定は前述の方法と同様である。

#### 実施例-5

本実施例は本発明の抗菌性組成物の耐水性と抗菌力保持能の試験に関するものである。

実施例-2により得られた本発明の抗菌性組成物(焼成済1/16<sup>g</sup>ペレット)約1.5gを内径2.2mmのガラス製の小カラムに採取し、水を用いて洗逆してこれの均一化を行なった。これに市の水道水 (Ca<sup>2+</sup> = 17 ppm; Mg<sup>2+</sup> = 6.8 ppm; Cl = 3.4 ppm) を3.3 ± 1.5 ml/minの流速で通水して本発明組成物の耐水性と抗菌力保持能に関する試験を実施した。通水液量と小カラムよりの流出液中の銀濃度の関係を第5表に示した。試験に際しては液量が表記に達した時カラムの底部よりの流出液の少量を採出し、原子吸光法により液中の銀の濃度を定量した。第5表より見て本発明の抗菌性組成物よりの銀の溶出は極めて少なくppb一量であり満足すべき結果が得られた。なお通水試験の間本組成物成型体の形状変化は全く見られず、従って成型体の耐水性とも非常に優れていることが判明した。次に前述の全流出液量が

第5表 本発明組成物の通水試験

流出流量 (ℓ)	流出液中の銅濃度 (ppb)
10.0	5
30.0	4
80.0	5
101.0	7
153.0	6
201.0	8

201ℓの通水試験を終了した使用済みの抗菌性組成物の抗菌力保持の持続性を確認するために真菌に対する死滅率の測定を *Aspergillus flavus* を使用して実施した。本測定の方法は実施例-4に示した真菌の死滅率の測定と同一であるので結果のみを第6表に示した。この表より見ても本発明の組成物の抗菌効果は大であり、且つ長時間に亘って抗菌性が持続されることは明白である。

上記のイオン交換反応終了後遠心分離を行なって固相を浮別した。次にゼオライト固相の水洗を硫酸イオンが認められなくなるまで実施した後、得られた  $\text{NaCuZ}$  を  $100^{\circ}\sim 105^{\circ}\text{C}$  で乾燥した。本実施例では  $\text{NaCuZ}$  乾燥粉末 1.55kg が得られた。

実施例-6  $\text{NaCuZ}$  の調製

収 量: 1.55kg (乾燥粉末)

$\text{NaCuZ}$  の固相金属成分:  $\text{Cu}^{2+}=0.2237$ ;

$\text{Na}^{+}=0.7763$  (当量分率)

## 実施例-7

本実施例は本発明の抗菌性組成物の一成分として使用するゼオライトに予め銅を保持させた銅-A型ゼオライト ( $\text{NaCuZ}$ ) の調製に関するものである。実施例-6に使用したと同じA型ゼ

第6表 通水試験終了済みの本発明の組成物を用いた。

真菌の死滅率の測定

被 検 物 質	死滅率 (%)
本発明の抗菌性組成物 (通水テスト終了品、1/16"ペレット)	100

## 実施例-6

本実施例は本発明の抗菌性組成物の構成の一成分として使用するゼオライトに予め銅を保持させた銅-A型ゼオライト ( $\text{NaCuZ}$ ) の調製方法に関するものである。A型ゼオライトの乾燥粉末 (比表面積  $673 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 化学組成、 $1.01 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.96 \text{ SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ) 約 1.6kg に対して 0.2M 硫酸第2銅溶液 4.8ℓと水とを加えて全容量を約 5.7ℓに保持した。この場合希酸または希アルカリ溶液を用いて混合液の pH を 4.6 に調節した。混合液は室温にて 8 時間攪拌した。

ゼオライト粉末 1.6kg に対して 0.3M 硫酸第2銅溶液 5.3ℓと水とを加えて全容量を約 5.9ℓに保持した。この場合混合液の pH を 4.5 に調節した。混合液を昇温して約  $65^{\circ}\text{C}$  に保つた後、同温度にて 4 時間連続攪拌を行なった。

上述のイオン交換反応を終了後遠心分離を行なって固相を浮別した。

次にゼオライト固相の水洗を硫酸イオンが認められなくなるまで実施してから得られた  $\text{NaCuZ}$  を  $100^{\circ}\sim 105^{\circ}\text{C}$  で乾燥した。本実施例では  $\text{NaCuZ}$  乾燥粉末 1.57kg が得られた。

実施例-7  $\text{NaCuZ}$  の調製

収 量: 1.57kg (乾燥粉末)

$\text{NaCuZ}$  の固相金属成分:  $\text{Cu}^{2+}=0.5779$ ;

$\text{Na}^{+}=0.6221$  (当量分率)

#### 実施例-8

本実施例は本発明の抗菌性組成物の構成の一成分として使用するゼオライトに予め亜鉛を保持させた亜鉛-A型ゼオライト ( $\text{NaZnZ}$ ) の調製に関するものである。A型ゼオライトの乾燥粉末 (比表面積  $692 \text{ cm}^2/\text{g}$ ; 化学組成,  $1.02 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19.4 \text{ SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ) 約  $1.3 \text{ kg}$  に対して  $0.8 \text{ M}$  塩化亜鉛溶液、 $3.3 \text{ l}$  と水とを加えて全容量を約  $4.6 \text{ l}$  に保持した。この場合混合液の  $\text{pH}$  を  $4.2$  に調節した。混合液を昇温して  $50^\circ\text{C}$  に保つた後、同温度にて6時間連続撹拌を行なった。上述のイオン交換終了後遠心分離を行なつて固相を分別した。次にゼオライト固相の水洗を塩素イオンが認められなくなるまで実施してから、得られた  $\text{NaZnZ}$  を  $100^\circ\sim 105^\circ\text{C}$  で乾燥した。本実施例では  $\text{NaZnZ}$  の乾燥粉末  $1.22 \text{ kg}$  が得られた。

#### 実施例-8 $\text{NaZnZ}$ の調製

収 量:  $1.22 \text{ kg}$  (乾燥粉末)

$\text{NaZnZ}$  の固相金属成分:

実施例-10 および 11 は  $\text{NaCuZ}$  および炭酸カルシウム粉末を用いてそれぞれベントナイトおよびベントナイトとメチルセルロース結合剤の併用を行なつて成形を実施したものである。

前者の場合には有機結合剤としてメチルセルロース (20℃に於ける2%水溶液の粘度 =  $7000 \sim 10000 \text{ cps}$ ) 2%の添加を行なっている。

実施例-12では  $\text{NaZnZ}$  と炭酸カルシウムの混合粉末にベントナイト結合剤のみを添加して湿式成形を実施し、また実施例-13は亜鉛-クリノプロライト (天然ゼオライト) に炭酸カルシウム粉末を加えて得られた混合物に対して、実施例-12と同様に、ベントナイト結合剤のみを添加して成形を行なつたものである。上述の湿式成形の際とする水分は表記した如く単に水を加える

特開昭60-100504(10)

$\text{Zn}^{2+}$  0.5914 ;  $\text{Na}^{+}$  0.4086 (当量分率)

#### 実施例-9

本実施例は本発明の抗菌性組成物の一成分として使用する天然ゼオライトに予め亜鉛を保持させた亜鉛-クリノプロライト型の調製方法に関するものである。天然のクリノプロライト (北米産) の粉末約  $600 \text{ g}$  に対して  $1 \text{ M}$  塩化亜鉛溶液  $1.2 \text{ l}$  を加えた。この場合得られた混合液の  $\text{pH}$  を  $4.1$  に調節した。上記のゼオライトを含む混合液を室温にて6時間撹拌した。上記のイオン交換反応終了後遠心分離を行なつて固相を分別し、その水洗を塩素イオンが認められなくなるまで実施してから  $100^\circ\sim 105^\circ\text{C}$  で乾燥した。本実施例では亜鉛-クリノプロライト乾燥粉末  $560 \text{ g}$  が得られた。

#### 実施例-9 亜鉛クリノプロライトの調製

収 量:  $580 \text{ g}$  (乾燥粉末)

亜鉛含有量:  $\text{Zn} = 1.74\%$  (無水基準)

次に、本発明の抗菌性組成物を第7表に例示した条件で成形した。

か、または5%炭酸水溶液を添加することにより行なつて含水率を表記の如く保持した。次に成形体ペレットの乾燥は何れの場合でも  $100 \sim 105^\circ\text{C}$  で実施され、一万乾燥ペレットの形成は実施例 10-12 では  $510^\circ\sim 520^\circ\text{C}$  の温度域で45時間、また実施例-13では  $530^\circ\sim 540^\circ\text{C}$  の温度域で4時間に亘つて実施された。

第8表は本成形で得られた抗菌性のペレット成形体の物性値を示したものであり、表中のペレットの平均強度も大で、また見掛けも良い値を示している。

表記の物性値よりみても亜鉛または銅を含む抗菌性組成物の湿式成形に際して炭酸カルシウムの如き炭酸塩を用いる効果は明白である。

第7表 抗菌性組成物の成形

成形例	成形体		成形用原料			結合剤の種類と使用量(d)	湿式混和に際しての水の添加方法	湿和時の含水率と保和時間	成形体の乾燥処理	成形体の乾燥温度と時間
	形状	抗菌性金属含有量(a)	乾性粉末使用量(b)	調製法(実施例)	炭酸カルシウム(粉末使用量(c))					
実施例 10	1/16-ペレット	Cu=29.8%	NaCuZ 1.1kg	1	20%	ベントナイト(20%)	W	3.5% (3.0時間)	100-105℃	510-520℃ (4.5時間)
実施例 11	1/16-ペレット	Cu=4.49%	NaCuZ 1.0kg	2	28%	ベントナイト(20%) メナセルロース(2%)	W	3.6% (3.5時間)	"	"
実施例 12	1/16-ペレット	Zn=7.28%	NaZnZ 0.9kg	3	35%	ベントナイト(25%)	W	3.1% (4.0時間)	"	"
実施例 13	1/8(0.51cm)ペレット	Zn=1.12%	亜鉛クリノ フクロノイト 0.45kg	4	20%	ベントナイト(25%)	U	3.5% (3時間)	"	550-560℃ (4時間)

W: H<sub>2</sub>O-添加; U: 3% 炭酸カルシウムとして添加。

(a) 抗菌性金属含有量, % (無水基準)

(b) 抗菌性ゼオライト粉末(乾性粉末)

(c) bに対する添加量(%)

(d) (b+c)に対する添加量(%)

第8表 抗菌性組成物の成形体の物性値

番号	成形体の形状	平均強度 ( $\bar{C}$ :kg/ペレット)	平均見掛け密度
実施例-10	1/16-ペレット	5.12	1.256
実施例-11	"	5.64	1.278
実施例-12	"	6.93	1.359
実施例-13	1/8-ペレット	14.7	1.485

次に本発明の抗菌性組成物の抗菌試験を成形体ならびに、その粉砕品の両方について実施した。成形体の粉砕品についての抗菌力の評価は下記の方法により実施された。粉砕品の接種物質を1000g/㎡の速度に暴露しディスクにしこませた。培養は細菌類については Mueller-Hinton 培地を、真菌については サブロー 培地を使用した。接種液は生理食塩水に10%懸濁液させ培地に0.1mlコンラージ管で分散させた。接種

ディスクをその上にはりつけた。

判定に際しては細菌類は37℃で18時間経過後に阻止帯の有無を観察した。真菌は30℃で1週間経過後に判定した。

一方真菌の死滅率の測定は下記の方法により実施した。

*Aspergillus flavus* の孢子懸濁液(10<sup>8</sup>個/ml)の1mlを接種物質表面(500g/㎡)9mlの中へ注入分散し、30℃で24時間作用させた。その0.1mlをサブロー 培地に分散させ38℃で48時間経過後に生存菌数を測定し死滅率を求めた。

次に成形体の抗菌力の評価は成形体を接種ディスクとして前述の評価法に従って実施し、また成形体に対する真菌の死滅率判定は *Aspergillus flavus* の孢子懸濁液(10<sup>8</sup>個/ml)に接種性の成形体を懸濁して、前述の死滅率測定法に従って実施した。

抗菌試験の結果を第9～10表に示す。本発明の抗菌性組成物の真菌(*Aspergillus flavus*)

毒性金属の存在でも良好な抗菌力を発現することが可能と考えられる。かかる点は本発明の特長的利点の一つである。

第9表 真銅の死滅率の測定

被検体	被検体中の抗菌性金属含量(%:無水基準)	死滅率(%)
実施例-10 1/16ペレット 同上の粉末品	Cu=2.98 "	96 100
実施例-11 1/16ペレット 同上の粉末品	Cu=4.49 "	100 100
比較例-A 粉末品	Cu=5.32	0

に対する死滅率は第9表に記載した如くであり、殺菌力は優れている。また第10表に4種の細菌に関する抗菌性の評価結果を示した。両表に記載した比較例-Aは被検体として塩基性炭酸銅の微粉末( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (近似組成): Cu=5.32%)を用いて試験したものであるが、何れの抗菌試験でも効果が無いことが判明した。上記粉末中の銅含量は表記の如く5.32%の高い値に達しているにもかかわらず抗菌力が全く見られないことは、この解離が殆んど行なわれないために抗菌性の銅イオンの放出が見られないことに起因すると考えられる。一方本発明に於いては抗菌性の亜鉛または銅はゼオライトに安定に結合されており、この成形体の強度や密度を増大させるために炭酸カルシウム等の炭酸塩を複合させて結合剤共存下の成型、焼結、および焼成を行なっている。本焼成体中の抗菌金属はゼオライトと結合しており炭酸塩とは化合物を形成していない。このために多孔性のゼオライトの活性点付近で亜鉛や銅イオンの解離が迅速に行なわれて少量の抗

第10表 抗菌性の評価

被検体	被検体中の抗菌性金属含量(%:無水基準)	Staphylococcus aureus	Escherichia coli	Candida albicans	Pseudomonas aeruginosa
実施例-11 1/16ペレット 同上の粉末品	Cu=4.49 "	○	○	x	○
実施例-12 1/16ペレット 同上の粉末品	Zn=7.28 "	○	○	x	○
比較例-A 粉末品	Cu=5.32	x	x	x	x

## ＜実施例－14＞

本実施例は本発明の抗菌性組成物の成形体（ペレット）の通水試験に関するものである。実施例－16で得られた抗菌性 $1/16$ ペレット（Cu＝2.98%（無水基準）；C＝5.12kg/ペレット；見掛密度＝1.256）を内径2.2mmのガラス製カラムに約7g採取した。水にて逆洗した後抗菌ペレットの約一充填を実施した。次に市の水温水を15～20ml/minの流速で下降流にて通水して、カラムよりの流出液量と流出液中に含まれる銅濃度との関係を試験した（第11表参照）。銅の溶出は微量ずつ好ましい状態で行なわれることが判明した（一般向用放流時の銅の規制値：3ppm以下）。また通水の間 $1/16$ ペレットの破損は全く見られずペレットの耐水性も充分であることが判明した。なお200mlの通水試験を終了後使用済みペレットの一部を用いて *Aspergillus flavus* に対する抗菌能を測定したところ死滅率は41.8%であり、依然効果があることが確認された。

第11表 通水試験（実施例－10、 $1/16$ ペレット使用）

流出液量(l)	流出液中の銅(ppb)
15	5
50	7
100	4
150	3
200	6

次に上記と全く同様な通水試験を実施例－12で得られた抗菌性 $1/16$ ペレット（Zn＝7.28%；C＝6.93kg/ペレット；見掛密度＝1.359）に約7gを使用して行なった。試験条件は前例と全く同様であるので省略する。通水試験の結果を第12表に示したが流出液中の亜鉛濃度は130～190ppbに保持されている（一般向用放流時の亜鉛の規制値：5ppm以下）。また通水試験の間 $1/16$ ペレットの破損は全く認められずペレットの耐水性も良好であつた。通水試験終了後、使用済みペレットの一部を用いた *Aspergillus flavus* に対する死滅率の測定値は19%であつた。

第12表 通水試験（実施例－7、 $1/16$ ペレット使用）

流出液量(l)	流出液中の亜鉛(ppb)
12	187
25	179
50	162
100	134

本発明の抗菌性組成物は殺菌目的で農薬のみならず飼料で使用しても十分な効果が發揮出来ると認められる。

特許出願人 森 永 興 業 株 式 会 社

代 理 人 井 澤 正 樹 規 画 工 業 有 限 公 司  
(54名)